

**Verfahren zur Herstellung von Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren****Beschreibung**

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren mit einem geringen Polymerisationsgrad und einer engen Molekulargewichtsverteilung, die einen geringen Gehalt an monomerem Diisocyanat haben.
- 10 Prepolymere mit Urethangruppen und endständigen Isocyanatgruppen sind wichtige Zwischenprodukte für die Herstellung von Polyurethanen. Sie sind seit langem bekannt und vielfach in der Literatur beschrieben.
- 15 Ihre Herstellung erfolgt durch Umsetzung von Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, insbesondere Polyolen, mit einem Überschuss an Polyisocyanaten.

Bei der Urethanreaktion des mindestens difunktionellen Isocyanates mit dem mindestens difunktionellen Polyol werden über das stöchiometrische Umsetzungsprodukt 20 hinaus auch oligomere Produkte gebildet, da jedes Zwischenprodukt reaktive NCO- bzw. OH-Gruppen enthält, die ihrerseits mit Edukten bzw. anderen bereits gebildeten Zwischenprodukten weiterreagieren können. Die Bildung solcher oligomeren Polyurethane ist beispielsweise dann unerwünscht, wenn definierte A-B-A-Strukturen aus Isocyanat und Polyol aufgebaut werden sollen. Solche definierten Strukturen wirken 25 sich positiv auf das Eigenschaftsprofil von geschäumten und kompakten Elastomeren, wie thermoplastischen Polyurethanen oder Gießelastomeren, aus. Ferner steigt die Prepolymerviskosität in der Regel mit dem Polymerisationsgrad an. Hochviskose Prepolymere schränken die Weiterverarbeitung vor allem in 2-Komponenten-Systemen in 30 der Regel erheblich ein, da die Mischbarkeit von Isocyanat- und polyolischer Komponente erschwert ist.

Bei der Herstellung der Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere verbleiben zumeist nicht umgesetzte Monomere des im Überschuss eingesetzten Diisocyanates unabhängig von der Reaktionszeit im Prepolymer. Dieser Restgehalt an monomerem 35 Diisocyanat kann sich störend auswirken bei der Applikation von Isocyanatprepolymeren oder bei ihrer Weiterverarbeitung. So haben einige der Monomere, wie beispielsweise das Toluylendiisocyanat (TDI) oder die aliphatischen Diisocyanate Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI) und Isophorondiisocyanat (IPDI) einen bereits bei Raumtemperatur merklichen Dampfdruck und wirken daher insbesondere bei Sprühapplikationen durch die dort auftretenden Isocyanatdämpfe toxisch. Bei einer Applikation bei erhöhten Temperaturen, wie sie beispielsweise bei der Verarbeitung von Klebstoffen häufig erforderlich sind, bilden aber auch die Isomere des Diphenyl-

- methandiisocyanats (MDI) aerosol- bzw. gasförmige Emissionen. Da zum Schutz der verarbeitenden Person in der Regel kostenintensive Maßnahmen zur Reinheit insbesondere der Atemluft gesetzlich vorgegeben sind, hat der Anwender ein Interesse an Diisocyanat-freien Prepolymeren. Des weiteren können monomere Diisocyanate an sich oder in Form ihrer aminischen Umsetzungsprodukte mit Feuchtigkeit sogenannte Migrate bilden, die in unerwünschter Weise aus dem fertigen Polyurethanprodukt an dessen Oberfläche und von dort, wie im Falle des Fahrzeuginnenbaus, in die Umgebungsluft oder, wie im Falle von Verpackungsfolien, in das verpackte Produkt wandern. Monomeres MDI neigt darüber hinaus im Prepolymer zur Kristallisation.
- Bei üblichen Prepolymeren, die noch signifikante Mengen an monomerem Diisocyanat enthalten, werden die Produkteigenschaften, wie beispielsweise die Viskosität, vorwiegend durch das nicht abreaktierte, freie Diisocyanat bestimmt. Erst bei Polyurethan-prepolymeren mit einem geringen Gehalt an freiem Diisocyanat, beispielsweise auf Basis von Toluylendiisocyanat (TDI) oder auch von Diphenylmethandiisocyanat (MDI), wie sie aus den genannten Gründen in jüngerer Zeit am Markt verlangt werden, beeinflusst die Bildung oligomerer Produkte in starkem Maße die Produkviskosität und andere polymerphysikalische Kenngrößen des Systems. Die Möglichkeit einer kontrollierten Reaktionsführung zur Steuerung des Polymerisationsgrades wäre insbesondere für letztere Fälle wünschenswert.
- Die Produktverteilung im Prepolymer wird maßgeblich durch das molare Verhältnis der Edukte zueinander beeinflusst. So müssen die addierbaren Gruppen möglichst in äquimolaren Mengen vorhanden sein, um hohe Molekulargewichte zu erzielen. Es resultieren breite Molekulargewichtsverteilungen mit geringem Molanteil der einzelnen Fraktionen.
- Mit zunehmendem stöchiometrischen Überschuss einer Komponente wird der mittlere Polymerisationsgrad verkleinert und die Bildung höhermolekularer Addukte zurückgedrängt. Die Produktverteilung kann bei der Umsetzung symmetrischer Diisocyanate und Diole mit Hilfe eines statistischen Ansatzes, der sogenannten Flory-Verteilung, berechnet werden. Setzt man beispielsweise ein Mol Diol mit zwei Mol Diisocyanat um, wobei beide Hydroxyl- und Isocyanatgruppen die gleiche Reaktivität haben, ( $r_0 = 0,5$ ,  $r_0$  ist das molare Verhältnis der von Isocyanat- zu Polyolkomponente), wird das Diurethan lediglich zu 25 % gebildet, während dieses bei einem molaren Überschuss von Diisocyanat:Diol von 5:1 bzw. 7:1 bereits zu 47 % bzw. 58 % entsteht. Für den Grenzfall  $r_0 = n_{\text{Diisocyanat}}/n_{\text{Diol}} < 1$  schließlich kann die Ausbeute an 2:1-Addukt aus Isocyanat und Polyol theoretisch nahezu 100 % des molaren Formelumsatzes betragen.
- Allerdings muss dann der im Produkt verbliebene hohe molare Überschuss an monomerem Diisocyanat gegebenenfalls wieder aufwendig entfernt werden. Dies kann durch Destillation, Lösungsmittelextraktion oder Filtration erfolgen und ist beispiels-

weise in WO 01/40342 beschrieben. Daher ist der Einsatz hoher molarer Überschüsse an freiem Isocyanat möglichst zu vermeiden.

- Eine weitere Möglichkeit, die Bildung höhermolekularer Addukte bei der Herstellung
- 5 der Prepolymere zurückzudrängen, ist die Verwendung von Diisocyanaten mit Iso-  
cyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität. Gängige, kommerziell erhältliche Bei-  
spiele für solche, im folgenden als asymmetrisch bezeichneten Diisocyanate sind  
2,4-TDI, 2,4'-MDI oder IPDI. Die resultierende Molekulargewichtsverteilung kann dann  
allerdings nicht länger durch einen einfachen statistischen Ansatz – wie er oben disku-  
tiert wurde – beschrieben werden. Vielmehr gelingt die Berechnung der einzelnen  
10 molaren Produktfraktionen beispielsweise auf der Basis kinetischer Simulationen, in  
denen die unabhängig experimentell zu bestimmenden, relativen Reaktivitäten der  
beiden NCO-Gruppen vorgegeben werden.
- 15 Bei Einsatz von 2,4-TDI, bei dem der Unterschied in der Reaktivität der beiden Iso-  
cyanatgruppen stark ausgeprägt ist, können Diisocyanat-freie Prepolymere mit enger  
Molgewichtsverteilung bereits bei einem moderaten stöchiometrischem Überschuss  
der Isocyanatkomponente auch ohne zusätzliche Reinigungsschritte erhalten werden.
- 20 Im Falle von 2,4'-MDI, das aufgrund seiner niedrigeren Flüchtigkeit ohnehin schwieri-  
ger zu entfernen ist, ist der Reaktivitätsunterschied der Isocyanatgruppen weit weniger  
stark ausgeprägt. Für 2,4'-MDI können niedrigere Polymerisationsgrade nur durch  
Einsatz noch immer erheblicher stöchiometrischer Isocyanatüberschüsse realisiert  
werden, die dann gegebenenfalls wieder aufwendig entfernt werden müssen
- 25 Aus dem Stand der Technik sind eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von Iso-  
cyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren mit definiertem Aufbau bekannt, bei denen  
als Diisocyanate asymmetrische Diisocyanate eingesetzt werden.
- 30 So beschreibt DE 102 29 519 A1 ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanatgruppen  
aufweisenden Prepolymeren mit einem geringen Gehalt an monomerem Diisocyanat  
ohne zusätzlichen Aufarbeitungsschritt, wobei als Diisocyanate asymmetrische Diiso-  
cyanate eingesetzt werden. Dabei wird mit einem Verhältnis von NCO-Gruppen zu  
OH-Gruppen von 1,1 bis 2,0 gearbeitet. Die nach der Lehre von DE 102 29 519 A1  
35 hergestellten MDI-Polymeren weisen eine vergleichsweise hohe Viskosität auf, was  
auf einen signifikanten Anteil an hochmolekularen Anteilen im Prepolymer hindeutet.
- WO 03/033562 beschreibt Bindemittel für reaktive 1K-Schmelzklebstoffe oder lösungs-  
mittelhaltige PUR-Klebstoffe auf Basis von 2,4'-MDI und Polyolen mit gegenüber einer  
40 entsprechenden 4,4'-MDI-Formulierung verringertem Gehalt an monomerem Diiso-  
cyanat und verringelter Viskosität. Auch hier wird mit einem geringen Überschuss an  
Diisocyanat gearbeitet, was zu einer hohen Viskosität des Produkts führt.

DE 101 57 488 beschreibt die Herstellung von Isocyanatprepolymeren mit einem niedrigen Gehalt an monomerem Polyisocyanat von kleiner 2 Gew.-%. Einer der Einsatzstoffe für das Prepolymer ist ein monomerfreies Prepolymer, welches auf

5 der Basis von 4,4'-MDI hergestellt wurde.

Es gibt weiterhin Dokumente, die definierte A-B-A-Strukturen aus Isocyanat und Polyol und Verfahren zu deren Herstellung beschreiben.

10 So beschreibt EP 1 253 159 die Herstellung von Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren mit einem hohen Gehalt an Anteilen mit dem Aufbau ABA, wobei A ein Rest eines Diisocyanats und B der Rest eines Diols ist. Als Diisocyanate werden eine Reihe von üblichen und bekannten Diisocyanaten vorgeschlagen, wobei kein Unterschied zwischen symmetrischen und asymmetrischen Diisocyanaten gemacht wird. Die Her-

15 stellung der Prepolymere erfolgt ohne Verwendung von Katalysatoren mit einem sehr hohen äquivalenten Überschuss an Diisocyanaten, im Falle von TDI von 6:1 bis 10:1, der anschließend bei vielen Anwendungsfällen der Prepolymere aufwendig entfernt werden muss.

20 In WO 01/40340 A2 wird die Herstellung von ABA-Prepolymeren beschrieben, wobei als Isocyanat TDI verwendet wird. Die destillative Entfernung des monomeren Diisocyanatüberschusses erfolgt in Gegenwart mindestens eines inerten Lösungsmittels.

Auch in EP 1 249 460 werden Prepolymere mit A-B-A-Strukturen beschrieben, wobei 25 jedoch der Gehalt an 2,4'-MDI im eingesetzten Diisocyanat maximal 70 % beträgt.

EP 0 370 408 schließlich beschreibt Prepolymere mit einem Anteil von mindestens 85% perfekter A-B-A, wobei als Isocyanatkomponente A jedoch alkylsubstituierte TDI-Derivate eingesetzt werden.

30 In WO 03/46040 werden monomerarme, Isocyanatgruppen enthaltende Prepolymere beschrieben, die durch Umsetzung von sowohl symmetrischen als auch asymmetrischen Diisocyanaten mit Diolen hergestellt werden. Hierbei können bei der Herstellung übliche Katalysatoren, wie Amine oder metallorganische Katalysatoren, verwendet 35 werden.

In DE 101 61 386 werden monomerarme Prepolymere auf der Basis von IPDI und Polyolen, die mittels DMC-Katalyse hergestellt wurden, beschrieben. Es erfolgt keine Entmonomerisierung der Prepolymere, der Gehalt an freiem IPDI ist mit fast 2 Gew.-% 40 sehr hoch.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren zu entwickeln, die einen geringen Anteil an monomerem Diisocyanat, vorzugsweise kleiner 0,1 Gew.-% und insbesondere kleiner 0,05 Gew.-%, einen geringen Polymerisationsgrad und eine enge Molgewichtsverteilung aufweisen.

5

Die Aufgabe konnte gelöst werden, indem als Diisocyanate asymmetrische Diisocyanate, insbesondere 2,4-TDI, 2,4'-MDI und/oder IPDI eingesetzt werden, die Umsetzung in Anwesenheit von metallorganischen Katalysatoren erfolgt, diese metallorganischen Katalysatoren dann aus dem Reaktionsprodukt entfernt bzw.

10 deaktiviert werden und überschüssiges monomeres Diisocyanat im Anschluss vom Reaktionsprodukt abgetrennt wird.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge im wesentlichen ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren durch Umsetzung von

15

a) Diisocyanaten mit

b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart

20

c) von Katalysatoren, und nachfolgende Abtrennung der überschüssigen monomeren Diisocyanate,

dadurch gekennzeichnet, dass

25

als Diisocyanate a) asymmetrische Diisocyanate und als Katalysatoren c) metallorganischen Katalysatoren eingesetzt werden und diese metallorganischen Katalysatoren vor der Abtrennung der monomeren Diisocyanate entfernt, blockiert oder deaktiviert werden.

30

Die Blockierung der Katalysatoren erfolgt üblicherweise durch Zugabe eines Blockierungsmittels.

35 Die Deaktivierung der Katalysatoren kann beispielsweise durch chemische Modifikationen wie Hydrolyse oder Reduktion erfolgen.

Die Entfernung der Katalysatoren kann durch Filtration erfolgen.

Bei den Katalysatoren kann es sich um homogene Katalysatoren, heterogene Katalysatoren oder geträgerte Katalysatoren handeln. Bei den geträgerten Katalysatoren werden die homogenen Katalysatoren auf einen Träger aufgebracht. Die Katalysatoren werden unten näher beschrieben.

Unter asymmetrischen Diisocyanaten werden solche verstanden, deren Isocyanatgruppen eine unterschiedliche Reaktivität aufweisen. Vorzugsweise verwendet werden als asymmetrische Diisocyanate 2,4-TDI, 2,4'-MDI und/oder Isophorondiisocyanat

- 5 (IPDI). Besonders bevorzugt ist 2,4'-MDI. Asymmetrische Diisocyanate können auch im Gemisch mit symmetrischen Diisocyanaten oder polymeren Isocyanaten eingesetzt werden, wobei der Anteil der asymmetrischen Diisocyanate im Gemisch größer als 30 Gew.-%, bevorzugt größer als 60 Gew.-% und insbesondere bevorzugt größer als 90 Gew.-% ist.

10

Es wurde gefunden, dass der Einsatz von metallorganischen Verbindungen als Katalysator zu Isocyanatprepolymeren mit geringem Polymerisationsgrad führt. Als erfindungsgemäß einsetzbare Katalysatoren eignen sich z. B. metallorganische Verbindungen der Metalle aus den Gruppen IVA (Ge, Sn, Pb), VA (Sb, Bi), VIB (Ti, Zr, Hf),

- 15 VB (V, Nb, Ta) oder VIIIB (insbesondere Fe, Co, Ni, Ru). Als Liganden eignen sich beispielsweise Carbonsäureanionen, Alkoholate, Enolate, Thiolate, Mercaptide sowie Alkylliganden. Diese Liganden können auch in Form von chelatisierenden Systemen eingesetzt werden. Exemplarisch seien die Komplexe Bismut(III)-tris(2-ethylhexanoat), Eisen(III)acetat oder Zirkonium(IV)propylat genannt. Besonders bevorzugte Katalysatoren im Rahmen der Erfindung sind metallorganische Verbindungen aus der

- 20 Gruppe der Zinn(IV)-Verbindungen. Diese Katalysatoren zeigen eine besonders hohe Selektivität bezüglich der Umsetzung der reaktiveren Isocyanatgruppe, insbesondere bei Verwendung von 2,4'-MDI als Diisocyanat. Konkrete Verbindungen sind: Dimethyl-, Dibutyl- und Dioctyl-zinndilaurat, -bis(dodecylmercaptid), -Zinn-bis(2-ethylhexylthioglycolat), -Zinn -diacetat, -Zinn -maleat, -Zinn -bisthioglycerol; Octyl-zinntris(2-ethyl-

- 25 hexylthioglycolat) und Bis( $\square$ -methoxycarbonyl-ethyl)zinndilaurat. Bevorzugt sind weiterhin metallorganische Ti(IV)-Katalysatoren. Als Ti(IV)-Verbindungen seien ausdrücklich genannt: Tetraisopropyltitan, Tetra-tert-butylorthotitan, Tetra(2-ethylhexyl)-titan und Titan-bis(ethylacetoacetato)diisopropoxid. Ferner erweisen sich Bismut-organische

- 30 Verbindungen, insbesondere in Form ihrer Carboxylate, als brauchbar. Es seien exemplarisch Bismut(III)-tris(2-ethylhexanoat) und -laurat genannt. Es können auch Mischungen von Metallkatalysatoren, insbesondere von den genannten, eingesetzt werden.

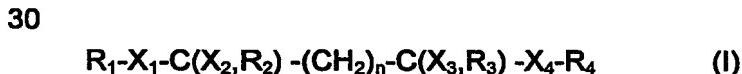
- 35 Die erfindungsgemäß eingesetzten metallorganischen Katalysatoren werden vorzugsweise in einer Menge im Bereich zwischen 0,1 und 5000 ppm, bevorzugt zwischen 1 und 200 ppm und insbesondere bevorzugt zwischen 1 und 30 ppm bezogen auf den Reaktionsansatz, eingesetzt. Bei niedrigen Konzentrationen ist die Wirkung der Katalysatoren nur schwach ausgeprägt. Zu hohe Katalysatorkonzentrationen führen verstärkt zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte wie Allophanaten, Isocyanatdi- bzw. -trimeren oder Harnstoffen. Im Einzelfall kann die optimale Menge an Katalysator durch wenige orientierende Versuche leicht ermittelt werden.

Da metallorganische Katalysatoren bei der Abtrennung des monomeren Diisocyanates, insbesondere durch Destillation, störend wirken können, ist es erforderlich, diese im Anschluss an die Prepolymersynthese zu deaktivieren oder abzutrennen. Unter der erhöhten thermischen Belastung der Destillation können Katalysatoren auch die Urethanspaltung katalysieren, was zu einer unerwünschten Erhöhung des Polymerisationsgrades führen kann.

In der Vergangenheit wurden die positiven Effekte, die aus dem Einsatz der genannten Katalysatoren herrühren, bei der Herstellung von monomerarmen Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren nicht genutzt, da es bei der Abtrennung der überschüssigen Monomeren zu einem Abbau der Prepolymeren kam. Daher wurde zumeist auf den Einsatz von Katalysatoren verzichtet.

Die destillative Abtrennung von überschüssigem monomerem Diisocyanat erfolgt bevorzugt in Gegenwart eines Blockierungsmittels für den metallorganischen Katalysator. Solche Blockierungsmittel sind in der Regel Metaldeaktivatoren und wirken durch Komplexierung des metallischen Zentralatoms des metallorganischen Katalysators. Beispiele für solche Lewis-sauren Metaldeaktivatoren sind 2-(2-Benzimidazolyl)-phenol, 3-(2-Imidazolin-2-yl)-2-naphthol, 2-(2-Benzoxazolyl)-phenol, 4-Diethylamino-2,2'-dioxy-5-methylazobenzol, 3-Methyl-4-(2-oxy-5-methylphenylazo)-1-phenyl-5-pyrazolon, Tris(2-tert-butyl-4-thio(2'methyl-4'hydroxy-5'tert-butyl)-phenyl-5-methyl)phenylphosphit, Decamethylenedicarboxy-disalicyloylhydrazid, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, 2',3-Bis-((3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyl))propionhydrazid und 2,2'-Oxamido-bis-(ethyl-3-(3,5-de-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)propionat).

Überraschenderweise hat sich aber gezeigt, dass besonders gute Ergebnisse mit solchen Metaldeaktivatoren erreicht werden, die eine Struktur der allgemeinen Formel (I)



besitzen.  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_4$  sind unabhängig voneinander beliebige organische Reste wie ein linearer, verzweigter oder cyclischer Alkylrest, ein linearer, verzweigter oder cyclischer Alkenylrest, ein linearer, verzweigter oder cyclischer Hydroxy-, Halogen-, Amino- oder Thioalkylrest.  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  sind unabhängig voneinander nichts oder Wasserstoff.  $\text{X}_1$  und  $\text{X}_4$  sind unabhängig voneinander nichts oder Sauerstoff.  $\text{X}_2$  und  $\text{X}_3$  sind Lewis-saure Substituenten, beispielsweise ein Halogen, O, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, SH.  $n$  ist eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt ist  $n = 1$ .

Als besonders geeignete Verbindungen der allgemeinen Formel (I) haben sich bezogen auf das Kohlenstoffatom (C1) der Säuregruppe (-C(1)OOH) am  $\beta$ -Kohlen-

stoffatom (C3) funktionalisierte organische Carbonsäuren und insbesondere deren Ester aus der Gruppe der  $\beta$ -Hydroxycarbonsäuren, der  $\beta$ -Aminocarbonsäuren, der  $\beta$ -Ketocarbonsäuren sowie der 1,3-Dicarbonsäuren erwiesen. Als konkrete Verbindungen seien genannt Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Acetessigsäure,

- 5 2-Chloracetessigsäure, Benzoylessigsäure, Acetondicarbonsäure, Dehydracetsäure, 3-Oxovaleriansäure und Malonsäure sowie die jeweils zugehörigen Ester, beispielsweise in Form ihrer Methyl- oder Ethylester.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden solche Ester

- 10 als Metaldeaktivatoren eingesetzt, in denen R<sub>1</sub> bzw. R<sub>4</sub> hydroxyterminierte alkyatische Reste mit einem mittleren Molekulargewicht M<sub>w</sub> von 170 bis 10000 g mol<sup>-1</sup>, insbesondere von 170 bis 450 g mol<sup>-1</sup> sind. Die Darstellung dieser polymeren Blockierungsverbindungen erfolgt durch Veresterung der reinen Carbonsäuren oder durch Umesterung beispielsweise von Methyl- und Ethylestern mit Polyolen mit einem mittleren Molekulargewicht M<sub>w</sub> von 170 bis 10000 g mol<sup>-1</sup>, insbesondere von 170 bis 450 g mol<sup>-1</sup>, und einer Funktionalität zwischen 1 und 4, insbesondere von 1,7 bis 2,5. Bei den genannten Polyolen handelt es sich zumeist um Anlagerungsprodukte von niederen Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an H-funktionelle Startsubstanzen.

20

Diese polymeren Metaldeaktivatoren sind deshalb für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet, weil sie unter der thermischen Belastung der destillativen Entfernung des monomeren Diisocyanates nicht bzw. nur gering flüchtig sind und daher den metallorganischen Katalysator bis zum Ende der Destillation wirksam

- 25 komplexieren können. Es sind solche Blockierungsmittel besonders geeignet, deren Siedepunkt bei gleichem Druck höher ist als derjenige der Isomeren des MDI, deren Siedepunkt also bei 0,1 bar höher ist als 250°C.

- 30 Der Metaldeaktivator wird dem Isocyanatprepolymer vorzugsweise direkt im Anschluss an dessen Synthese in einem 10 bis 10000 fachen, vorzugsweise in einem 10- bis 50fachen molaren Überschuss, bezogen auf die eingesetzte Menge des genutzten Metallkatalysators zugesetzt.

- 35 Als brauchbar haben sich ferner Verbindungen aus den Gruppen der 1,3-Diketone,  $\beta$ -Hydroxyketone, 1,3-Diole und  $\beta$ -Aminoalkohole erwiesen.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden als Metaldeaktivatoren Hydrazinderivate des Salicylaldehyds genutzt, wie beispielsweise Decamethylendicarbony-disalicyloylhydrazid und 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol.

40

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass besonders gute Ergebnisse mit Metalldeaktivatoren erreicht werden, die Triazol- und Hydrazinderivate des Salicylaldehyds sind.

- 5 Beispiele für derartige Strukturen sind Decamethylendicarboxy-disalicyloylhydrazide (ADK Stab CDA 6<sup>®</sup>) und 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol (ADK Stab CDA 1<sup>®</sup>). Besonders bevorzugt sind Decamethylendicarboxy-disalicyloylhydrazide. Es kann von Vorteil sein, nicht einen einzelnen Metalldaktivator einzusetzen, sondern Mischungen von Metalldaktivatoren. Bevorzugt sind dabei solche Mischungen, die Salicyloylamino-10 1,2,4-triazol und/oder Decamethylendicarboxy-disalicyloylhydrazide enthalten, insbesondere solche Mischungen, die Decamethylendicarboxy-disalicyloylhydrazide enthalten.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden metallorganische Katalysatoren eingesetzt, die auf einem Trägermaterial aufgebracht sind. Diese werden in der Folge als geträgte Katalysatoren bezeichnet. Der geträgte Katalysator kann durch Filtration im Anschluss an die Prepolymersynthese einfach vom Isocyanatprepolymer abgetrennt werden.

- 20 Im Rahmen dieser Erfindung sind im allgemeinen poröse Trägermaterialien, welche aus der Gruppe der organischen oder anorganischen Materialien wie auch die der anorganischen Oxide stammen können, geeignet. Bevorzugte Trägermaterialien sind Kohlenstoffmaterialien (z.B. Aktivkohlen oder Ruße), Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Zirkoniumdioxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zeolithe, Vanadiumoxid, Wolframoxid, 25 Erdalkali-Oxide bzw. Carbonate, Eisenoxid, Zinkoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumphosphate, Titansilicate, Mischoxide, Talk, Ton sowie Mischungen derselben. Als Trägermaterialien weiterhin verwendet werden können festes Paraffin und Polymere des Vinylchlorids, Ethylens, Propylens, Styrols, der Acrylate, substituierte Derivate der genannten Polymere und Copolymere derselben.

30 Im Rahmen dieser Erfindung haben sich insbesondere poröse Kohlenstoffträger als geeignet erwiesen, welche aus einer Vielzahl kommerzieller Anbieter bezogen werden können. Die erfindungsgemäß verwendeten Kohlenstoffträger haben eine spezifische Oberfläche von 0,5 bis etwa 3000 m<sup>2</sup>/g (Bestimmung nach DIN 66 131), ein Porenvolumen im Bereich von 0,01 ml/g bis 2 ml/g (Bestimmung nach DIN 66 134 und DIN 66 135). Bevorzugt werden poröse Kohlenstoffträger mit einer spezifischen Oberfläche von 1 bis 1000 m<sup>2</sup>/g. Insbesondere werden Kohlenstoffträger mit einer spezifischen Oberfläche von 5 bis 500 m<sup>2</sup>/g bevorzugt.

- 40 Optional können die Kohlenstoffträger vor Aufbringen der katalytisch aktiven Verbindung durch die gängigen Methoden vorbehandelt werden, wie Säureaktivierung,

beispielsweise mit Salpetersäure, Phosphorsäure oder Ameisensäure, Kalzinierung oder Imprägnierung, beispielsweise mit Alkalosalzen.

- Das Aufbringen eines Katalysators auf das Trägermaterial wird nach dem Stand der Technik durchgeführt. Auf den Träger werden zwischen 0,5 und 40 Gew.-% des Metalls, bezogen auf Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht. Besonders bevorzugt enthalten die geträgerten Katalysatoren zwischen 1 und 20 Gew.-% des Metalls.
- Bei einer möglichen Herstellungsmethode der geträgerten Katalysatoren wird zunächst eine Lösung mit der gewünschten Menge der metallorganischen Verbindung bereitet, in die dann das Trägermaterial gegeben wird. Durch Verdampfen des Lösungsmittels erhält man einen heterogenen Katalysator mit der entsprechenden Menge an Aktivmasse auf dem Trägermaterial. So kann beispielsweise ein Kohlenstoffträger unter Röhren in eine Lösung von Dibutylzinnidaurat in Ethanol eingebracht und durch Verdampfen des Ethanols und anschließende Trocknung der Katalysator erhalten werden.

Die geträgerten Katalysatoren werden in einer Konzentration von 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 0,1 Gew.-%, und besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-% bezogen auf den Reaktionsansatz, eingesetzt.

Eine weitere Möglichkeit, die metallorganischen Katalysatoren auf dem Träger zu fixieren, besteht in der chemischen Verankerung auf einem Merrifield-Harz. Auch können metallorganische Komplexe eingesetzt werden, die einen ungesättigten Kohlenstoffliganden besitzen, der durch Polymerisation zu einem leicht filtrierbaren Katalysator führt. Geeignet ist z. B. eine Verbindung der Art  $\text{Sn}((\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_2)(\text{R})_2\text{R}'$  mit  $\text{R}, \text{R}' = \text{Alkyl, Aryl, Alkoxy}$ .

In einer weiteren besonderen Ausführungsform der Erfindung werden die homogenen Katalysatoren durch Adsorptionsmaterialien aus dem reaktiven Isocyanatprepolymer entfernt. Für die Adsorption sind die gleichen Materialien geeignet, die auch für die Trägerung der metallorganischen Katalysatoren genannt wurden.

Die chemische Deaktivierung des Katalysators, beispielsweise durch Reduktion oder Hydrolyse, stellt eine weitere, jedoch nicht bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dar. Eine weitere, nicht bevorzugte Ausführungsform stellt der Einsatz Lewis-saurer heterogener Katalysatoren dar. Diese heterogenen Katalysatoren können Metalle, Metalloxide oder Metallhalogenide der chemischen Gruppen 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 13, 14 sowie Mischungen davon sein. Als Beispiele seien erwähnt: Calciumoxid, Bariumoxid, Titanoxid, Vanadiumoxid, Wolframoxid, Eisenoxide, Platinioxid, Zinkoxid, Zirkoniumdioxid, Lanthanoxide, Aluminiumoxid und Siliciumoxid.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die beschriebenen, verschiedenen Methoden der Deaktivierung des metallorganischen Katalysators, d.h. die Deaktivierung durch Blockierungsmittel, die Trägerung homogener Katalysatoren bzw. der Einsatz Lewis-saurer Katalysatoren mit anschließender Filtration, die Adsorption

- 5 des Metallkatalysators oder die chemische Deaktivierung durch Hydrolyse bzw. Reduktion, auch beliebig kombiniert werden.

Es ist überraschend, dass durch den Einsatz der erfindungsgemäß verwendeten metallorganischen Katalysatoren und deren nachfolgende Entfernung oder Umwand-

- 10 lung die Aufgabe der Erfindung gelöst werden konnte. Dies gilt umso mehr, als bei Verwendung von üblichen aminischen Katalysatoren die Selektivität der beiden Isocyanatgruppen der asymmetrischen Diisocyanate deutlich verschlechtert wird und in vielen Fällen geringer ist als bei der Umsetzung ohne Katalysatoren.

- 15 Als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen zur Herstellung der Prepolymere können vorzugsweise solche eingesetzt werden, die mindestens zwei Hydroxyl- und/oder Aminogruppen im Molekül aufweisen. Insbesondere weisen diese Verbindungen ein Molekulargewicht Mn zwischen 60 und 10000 g/mol auf. Besonders bevorzugt werden die Verbindungen mit mindestens zwei 20 mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend mehrwertige Alkohole, Polyetheralkohole, Polyesteralkohole, Polyetherpolyamine, hydroxylgruppenhaltige Polycarbonate, hydroxylgruppenhaltige Polyacetale und beliebige Mischungen aus mindestens zwei dieser Verbindungen. Besonders bevorzugt sind mehrwertige Alkohole und Polyetheralkohole sowie Mischungen daraus.

- 25 Beispiele für mehrwertige Alkohole sind Alkandiole mit 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen sowie höhere Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit. Weiterhin können natürliche Polyole, wie Rizinusöl, eingesetzt werden.

- 30 Die Polyetheralkohole weisen vorzugsweise eine Funktionalität im Bereich von 2 bis 8 auf. Ihre Herstellung erfolgt üblicherweise durch Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an H-funktionelle Startsubstanzen. Die Alkylenoxide können dabei einzeln, nacheinander oder als Mischung eingesetzt werden. Als Startsubstanzen kommen beispielsweise Wasser, Diole, Triole, höherfunktionelle Alkohole, Zuckeralkohole, aliphatische oder aromatische Amine oder Aminoalkohole in Betracht.

Besonders geeignet sind Polyetheralkohole mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 500 und 3000 g/mol und einer mittleren OH-Funktionalität von 2 bis 3.

- 40 Besonders bevorzugte Startsubstanzen zur Herstellung dieser Polyetheralkohole sind Propylenglykol und Glyzerin. Bevorzugte Alkylenoxide sind Ethylenoxid und Propylenoxid.

Ebenfalls bevorzugt sind Polyesteralkohole mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1000 und 3000 g/mol, einer mittleren OH-Funktionalität von 2 bis 2,6. Besonders bevorzugt sind Polyesteralkohole auf Basis von Adipinsäure.

5

Die Herstellung der Prepolymere erfolgt, wie dargelegt, durch Umsetzung der Polyisocyanate mit den Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen.

10 Die Umsetzung der Diisocyanate mit den Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen kann kontinuierlich oder diskontinuierlich in üblichen Reaktoren, beispielsweise bekannten Rohr- oder Rührkesselreaktoren, gegebenenfalls in Anwesenheit von inerten Lösungsmitteln, d.h. gegenüber den Isocyanaten und OH-funktionellen Verbindungen nicht reaktiven Verbindungen, erfolgen.

15

In Gegenwart von inerten Lösungsmitteln wird die Selektivität der Urethanreaktion asymmetrischer Isocyanate weiter erhöht. Beispiele für inerte Lösungsmittel sind Aceton, Dichlormethan, Ethylacetat oder Toluol. Die Reaktion kann in Gegenwart inerter Lösungsmittel bei tieferen Temperaturen durchgeführt werden. Die Umsetzung

20 erfolgt in der Regel in einem Temperaturbereich zwischen 0 und 100°C, insbesondere zwischen 20 und 40°C. Der Massenanteil an Lösungsmittel am Gesamtansatz beträgt 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 bis 50 Gew.-%.

25 Um einen möglichst hohen Anteil an Oligomeren mit einer Diisocyanateinheit an jeder Hydroxylgruppe zu erhalten, ist es vorteilhaft, mit einem Überschuss an Diisocyanat zu arbeiten. Das Verhältnis von Isocyanatgruppen zu mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen liegt in der Regel im Bereich zwischen 1:1 und 10:1, bevorzugt zwischen 1:1 und 7:1 und insbesondere bevorzugt zwischen 1:1 und 5:1. Allgemein werden bei einem gegebenen Diisocyanatüberschuss, also auch bei moderaten Überschüssen im

30 Bereich von 1:1 bis 1:3, bei erfindungsgemäßer Durchführung der Synthese reaktiver Isocyanate Produkte mit niedrigerem Polymerisationsgrad und engerer Molekulargewichtsverteilung erhalten als bei Verfahren nach dem Stand der Technik.

35 Da, wie eingangs ausgeführt, der Anteil an monomeren Diisocyanaten im Prepolymeren gering sein sollte, muss das nicht umgesetzte Diisocyanat nach der Umsetzung aus dem Prepolymeren entfernt werden. Dies kann auf üblichem Wege geschehen, beispielsweise durch Destillation, vorzugsweise Dünnschichtdestillation, oder besonders bevorzugt durch Verwendung mindestens eines Kurzwegverdampfers, wie beispielsweise in WO 03/46040 beschrieben.

40

Da bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einem geringeren Überschuss an Diisocyanat gearbeitet werden kann, ist auch die Menge des zu entfernenden Diiso-

cyanats geringer als bei Verfahren des Standes der Technik. An monomerem Diisocyanat freie Prepolymere mit gegebenem Polymerisationsgrad und gegebener Molekulargewichtverteilung und damit beispielsweise gegebener Viskosität können so, bezogen auf die Prepolymersynthese, mit höherer Ausbeute und, bezogen auf die Entfernung des überschüssigen monomeren Diisocyanates, mit erhöhtem Durchsatz, d.h. insgesamt mit verbesserter Wirtschaftlichkeit im Vergleich zu Verfahren des Standes der Technik hergestellt werden.

Das so erhaltene reaktive Isocyanatprepolymer enthält vorzugsweise 0,01 bis 10 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,02 bis 0,09 Gew.-% monomeres Diisocyanat. Der NCO-Gehalt der erfindungsgemäßen reaktiven Isocyanatprepolymere beträgt 3 bis 14 Gew.-%, insbesondere 5 bis 9 Gew.-%. Die Viskosität der erfindungsgemäßen reaktiven Isocyanatprepolymere beträgt, gemessen nach Brockfield (ISO 255), bei 50°C 100 mPas bis 100000 mPas, bevorzugt 1000 mPas bis 40000 mPas.

15 Die erfindungsgemäßen Prepolymere zeichnen sich weiterhin durch eine enge Molekulargewichtsverteilung, einen niedrigen Polymerisationsgrad und einen Gehalt an ABA Strukturen von mindestens 80 Flächen-%, bezogen auf das Prepolymer, aus. Die Flächen-% wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt.

20 Die erfindungsgemäßen Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymere werden üblicherweise zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt. Dazu werden die Isocyanatgruppen und Urethangruppen enthaltenden Prepolymere mit Verbindungen, die mit Isocyanatgruppen reagieren können, umgesetzt. Bei den Verbindungen, die mit Isocyanatgruppen reagieren können, handelt es sich beispielsweise um Wasser, Alkohole, Amine oder Verbindungen mit Mercaptogruppen. Die Polyurethane können Schaumstoffe, insbesondere Montageschäume, Beschichtungen, Klebstoffe, insbesondere Schmelzklebstoffe, Anstrichstoffe sowie kompakte oder zellige Elastomere sein. Bei der Anwendung als Dicht- oder Klebstoffe erfolgt das 25 Aushärten zum fertigen Polyurethan im einfachsten Fall durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit.

30 Die erfindungsgemäßen Prepolymere können vorzugsweise auch zur Herstellung von Polyurethan-Folien, insbesondere solchen für den Lebensmittelbereich, eingesetzt werden. Hierfür, ebenso wie für den Einsatz als Schmelzklebstoffe, insbesondere Heißschmelzklebstoffe, Beschichtungen oder Dichtungen sind Prepolymere auf Basis von 2,4'-MDI besonders geeignet.

35 Die Erfindung soll in nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

40 Es soll ein Isocyanatendgruppen aufweisendes, Diisocyanat-freies Produkt, welches hauptsächlich aus Oligomeren bestehend aus zwei Mol Diphenylmethandiisocyanat

(2,4'-Isomeres) und einem Mol eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von  $M_w = 450 \text{ g mol}^{-1}$  (PPG 450) aufgebaut ist, hergestellt werden.

#### Vergleichsbeispiel 1: Kein Einsatz von Katalysatoren

5

Zur Herstellung der katalysatorfreien Referenzsysteme wurde 1 mol Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von 450 g/mol (PPG 450) tropfenweise und unter Röhren zu einem molaren Überschuss des Diphenylmethandiisocyanats (2,4'-Isomeres) gegeben (Tabelle 1), welches in einem Laborreaktor bei 60°C vorgelegt war, und 10 zur Reaktion gebracht. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch drei Stunden bei 60°C gehalten.

10

In einem Kurzwegverdampfer wurde das überschüssige Diphenylmethandiisocyanat entfernt, und man erhielt ein monomerfreies Produkt mit einem Restgehalt an freiem 15 Diisocyanat kleiner 0,1 Gew.-% und einem Isocyanatgehalt von ca. 8,8 Gew.-% NCO.

Restmonomergehalt und Molekulargewichtsverteilung wurden mittels GPC-Analyse bestimmt.

Molares Edukt- Verhältnis $n_{MDI}:n_{PPG450}$	Eduktmasse $m_{PPG450}$ [g]	Eduktmasse $m_{2,4'-MDI}$ [g]	Viskosität bei 50°C [Pas]	Molekulargewichtsverteilung Produkt (GPC) [%]		
				Diurethan (2:1- Addukt; MDI- PPG450- MDI)	Triurethan (3:2)	> 3:2
3:1	375,0	625,0	35	62,8	25,2	12,0
5:1	264,7	735,3	29	80,8	15,5	3,6
7:1	204,7	795,3	18	84,4	13,0	2,6

20

Tabelle 1: Produktverteilung der unkatalysierten Prepolymerreaktion mittels GPC-Analyse nach Entfernung des monomeren Isocyanats (Angabe der Flächenprozente). Alle prozentualen Angaben beziehen sich auf die Gesamtmenge oligomerer 2:1-, 3:2- und höherer Isocyanat:Polyol-Addukte.

25

#### Beispiel 1: Erfindungsgemäß

##### Herstellung des Blockierungsmittels

30 In einen Vierhalsrundkolben mit nachgeschalteter Destillationsbrücke Kühlfalle, wurden 50,72 g Pluriol® E 200 (BASF Aktiengesellschaft, Deutschland) (OHZ:553 mg KOH/g,

MW: 202,89 g/mol) und 69,67 g Methylacetooacetat (MW: 116,12 g/mol) eingewogen und auf 140°C aufgeheizt. Während der Umsetzung wurde ein leichter Stickstoffstrom durch den Kolben eingeleitet, um das entstehende Methanol zu entfernen. Nach 7 Stunden Reaktionszeit wurde die Reaktion abgebrochen. Das Umsetzungsprodukt 5 wurde mittels GPC nachgewiesen. Das Produkt war gelb-orange.

Es wurde verfahren wie in Vergleichsbeispiel 1, jedoch wurden jeweils 0,002 Gew.-% Dibutylzinndilaurat (DBTL), bezogen auf die Gesamtansatzmenge an Polyol- und Isocyanatkomponente, dem PPG 450 zugesetzt.

10 Die Destillation wurde in Gegenwart von 2000 ppm, bezogen auf den Gesamtansatz, des Blockierungsmittels Acetessigsäure(hydroxyalkyl)ester durchgeführt.

Molares Edukt- Verhältnis $n_{MDI}:n_{PPG450}$	Eduktmasse $m_{PPG450}$ [g]	Eduktmasse $m_{2,4'-MDI}$ [g]	Viskosität bei 50°C [Pas]	Molekulargewichtsverteilung Produkt (GPC) [%]		
				Diurethan (2:1- Addukt; MDI- PPG450- MDI)	Triurethan (3:2)	> 3:2
3:1	375,0	625,0	23	84,4	13,7	1,9
5:1	264,7	735,3	17	92,2	7,8	< 0,5
7:1	204,7	795,3	17	94,3	5,7	< 0,5

Tabelle 2: Produktverteilung der mit 20 ppm DBTL katalysierten Prepolymerreaktion 15 (s. Vergleichsbeispiel 1) mittels GPC-Analyse nach Entfernung des monomeren Isocyanats (Angabe der Flächenprozente).

Beispiel 2: Erfindungsgemäß – in Gegenwart verschiedener Konzentrationen an 20 Dibutylzinndilaurat

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurden bei einem festen molaren 2,4'-MDI:PPG450-Verhältnis von 7:1 variable Konzentrationen an Dibutylzinndilaurat (DBTL), bezogen auf die Gesamtansatzmenge an Polyol- und Isocyanatkomponente, dem PPG 450 zugesetzt. Die Bildung von Triurethan, dem 3:2-Addukt aus MDI und

25 Polyol, und höhermolekularen Oligomeren ist in einem Konzentrationsbereich von 20 bis 200 ppm DBTL, bezogen auf die Gesamtansatzmenge an Polyol- und Isocyanatkomponente, deutlich zurückgedrängt. Die Werte sind in Bild 1 festgehalten.

**Beispiel 3: Erfindungsgemäß – in Gegenwart verschiedener metallorganischer Katalysatoren**

- Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurden bei einem festen molaren 2,4'-MDI:PPG450-Verhältnis von 7:1 0,002 Gew.-% verschiedener Katalysatoren, bezogen auf die Gesamtansatzmenge an Polyol- und Isocyanatkomponente, dem PPG 450 zugesetzt (Tabelle 3). Einige Zinn- und Titankatalysatoren senken den Polymerisationsgrad 1 (Anteil 2:1-Addukt  $\geq$  92 % (GPC)) im Vergleich zu Vergleichsbeispiel, andere haben keinen Einfluss auf die Produktverteilung (Anteil 2:1-Addukt =  $90 \pm 2$  % (GPC)), während einige auch die Bildung oligomerer Produkte begünstigen.

Katalysator	Molekulargewichtsverteilung Produkt (GPC) [%]		
	Diurethan (2:1-Addukt; MDI-PPG450-MDI)	Triurethan (3:2) und Höhere Homologe (> 3:2)	
Dimethylzinnndilaurat	95,1	4,9	
Dibutylzinnndilaurat	94,3	5,7	
Dimethyl-bis(dodecylmercaptid)	95,9	4,1	
Dibutyl-bis(dodecylmercaptid)	94,5 / 94,0	5,5 / 6,0	
Diocetylbis(dodecylmercaptid)	95,2 / 93,6	4,8 / 6,4	
Tetra-tert-butylorthotitanat	92,7	7,3	
Titan(IV)-bis(ethylacetatoacetoatato)-diisopropoxid	92,5	7,5	
Tetra(2-ethylhexyl)-titanium	92,3	7,7	
Bismut(III)-tris(2-ethylhexanoat)	90,4	9,6	
Eisen(III)-acetylacetonat	88,2	11,8	
Nickel(II)-acetylacetonat	89,6	10,4	
Vanadium(III)-acetylacetonat	89,9	10,1	
Zinn(II)-isooctoat	88,5	11,5	
Zirkonium(III)-propylat	81,0	19,0	

**Tabelle 3:** Produktverteilung der mit 20 ppm metallorganischem Katalysator katalysierten Prepolymerreaktion (s. Vergleichsbeispiel 1) mittels GPC-Analyse (Angabe der Flächenprozente).

**5 Beispiel 4: Erfindungsgemäß – In Gegenwart eines heterogenen Katalysators**

**a) Herstellung des heterogenen Katalysators**

6,25 g von Dibutylzinndilaurat wurden mit absolutem Ethanol auf 23 ml Gesamtlösung ergänzt. Unter leichtem Rühren werden 25 g von kommerziell erhältlichem TIMREX HSAG 100 Graphit zur Imprägnierlösung gegeben. Der Träger wurde somit entsprechend seiner Ethanolaufnahmekapazität (0,92 ml/g) mit der Imprägnierlösung getränkt. Nach 1 h Tränkzeit wurde der Katalysator für 16 h bei 50°C im Trockenschrank getrocknet.

**15 b) Herstellung des Prepolymeren**

Es wurde im folgenden verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurden bei einem festen molaren 2,4'-MDI:PPG450-Verhältnis von 7:1 0,015 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtansatzmenge an Polyol- und Isocyanatkomponente, des heterogenen DBTL-Aktivkohle-Katalysators dem 2,4'-MDI zugesetzt und im Anschluss an die Prepolymersynthese durch Filtration aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Das so erhaltene Prepolymer hat eine Viskosität von  $\eta = 18$  Pas bei 50 °C.

Molares Edukt-Verhältnis $n_{MDI}:n_{PPG450}$	Eduktmasse $m_{PPG450}$ [g]	Eduktmasse $m_{2,4'-MDI}$ [g]	Molekulargewichtsverteilung Produkt (GPC) [%]		
			Diurethan (2:1-Addukt; MDI-PPG450-MDI)	Triurethan (3:2)	> 3:2
7:1	204,7	795,3	95,0	5,0	< 0,5

**25 Tabelle 4: Produktverteilung der mit einem heterogenen DBTL-Aktivkohle-Katalysator katalysierten Prepolymerreaktion (s. Vergleichsbeispiel 1) mittels GPC-Analyse nach Entfernung des monomeren Isocyanats (Angabe der Flächenprozente).**

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren durch Umsetzung von

5

a) Diisocyanaten mit

b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von

10

c) Katalysatoren, und nachfolgende Abtrennung der überschüssigen monomeren Diisocyanate,

dadurch gekennzeichnet, dass

15

als Diisocyanate a) asymmetrische Diisocyanate und als Katalysatoren c) metallorganischen Katalysatoren eingesetzt werden und diese metallorganischen Katalysatoren vor der Abtrennung der monomeren Diisocyanate entfernt, blockiert oder deaktiviert werden.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als asymmetrische Diisocyanate 2,4'-Toluylendiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat eingesetzt werden.

25

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als asymmetrisches Diisocyanat 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat eingesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallkatalysatoren ausgewählt sind aus der Gruppe, enthaltend metallorganische Verbindungen der Metalle aus den Gruppen IVA, VA, IVB, VB und VIIIB.

30

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallkatalysatoren Liganden enthalten.

35

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Liganden Carbonsäureanionen, Alkoholate, Enolate, Thiolate, Mercaptide sowie Alkyl-liganden und Kombinationen hiervon eingesetzt werden.

40

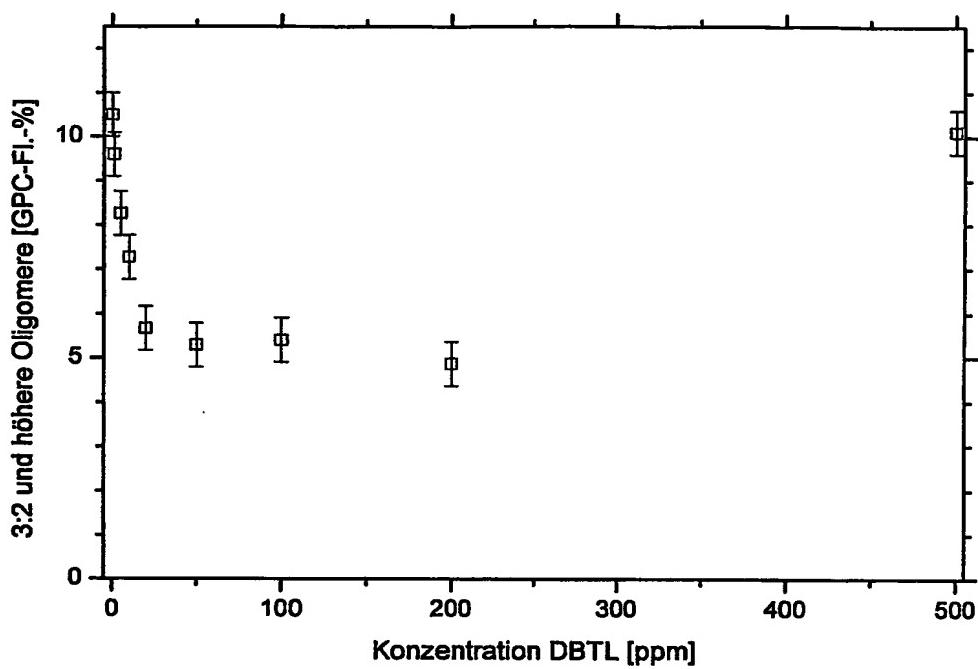
7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Liganden in Form von chelatisierenden Systemen eingesetzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallkatalysatoren ausgewählt sind aus der Gruppe, enthaltend Dimethyl-, Dibutyl- und Dioctyl-zinndilaurat, -Zinn-bis(dodecylmercaptid), -Zinn-bis(2-ethylhexylthioglycolat), -Zinn-diacetat, -Zinn-maleat, -Zinn-bisthioglycerol; Octyl-zinntris(2-ethylhexylthioglycolat), Bis( $\beta$ -methoxycarbonyl-ethyl)zinndilaurat, Tetraisopropyltitanat, Tetra-tert-butylorthotitanat, Tetra(2-ethylhexyl)-titanium und Titan-bis-(ethylacetato)dilsopropoxid, Bismut(III)-tris(2-ethylhexanoat) und Bismut-laurat.
- 5 10 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallkatalysatoren homogene Katalysatoren sind.
- 10 15 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallkatalysatoren heterogene Katalysatoren sind.
- 15 20 11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallkatalysatoren auf Träger aufgebracht sind.
- 20 25 12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die metallorganischen Katalysatoren mit Lewis-sauren Metaldeaktivatoren deaktiviert werden.
13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die metallorganischen Katalysatoren mit Verbindungen der allgemeinen Formel (I)
- 25 R<sub>1</sub>-X<sub>1</sub>-C(X<sub>2</sub>,R<sub>2</sub>) -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-C(X<sub>3</sub>,R<sub>3</sub>) -X<sub>4</sub>-R<sub>4</sub> (I)
- 30 bei der R<sub>1</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander beliebige organische Reste wie ein linearer, verzweigter oder cyclischer Alkylrest, ein linearer, verzweigter oder cyclischer Alkenylrest, ein linearer, verzweigter oder cyclischer Hydroxy-, Halogen-, Amino- oder Thioalkylrest. R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander nichts oder Wasserstoff. X<sub>1</sub> und X<sub>4</sub> unabhängig voneinander nichts oder Sauerstoff. X<sub>2</sub> und X<sub>3</sub> Lewis-saure Substituenten, wie Halogen, O, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, SH und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeuten,
- 35 deaktiviert werden.
- 40 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bezogen auf das Kohlenstoffatom (C1) der Säuregruppe (-C(1)OOH) am  $\beta$ -Kohlenstoffatom (C3) funktionalisierte organische Carbonsäuren aus der Gruppe der  $\beta$ -Hydroxycarbonsäuren, der  $\beta$ -Aminocarbon-

säuren, der  $\beta$ -Ketocarbonsäuren sowie der 1,3-Dicarbonsäuren und deren Ester sind.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ausgewählt sind aus der Gruppe, enthaltend Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Acetessigsäure, 2-Chloracetessigsäure, Benzoylessigsäure, Acetondicarbonsäure, Dehydracetsäure, 3-Oxovaleriansäure und Malonsäure sowie die jeweils zugehörigen Ester.
- 5      16. Isocyanatgruppen enthaltende Prepolymere mit einem Gehalt an monomeren Diisocyanaten von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Prepolymeren, und einem Gehalt an ABA-Strukturen von mindestens 80 %, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
- 10     17. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zur Deaktivierung von metallorganischen Katalysatoren bei der Herstellung von Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren.
- 15

Figur 1



Figur 1: Produktverteilung der mittels Dibutylzinnndilaurat (DBTL) katalysierten Pre-polymerreaktion aus Beispiel 1, bestimmt mittels GPC-Analyse (Angabe der Flächenprozente).

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/012335

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C08G18/10 C08G18/08 C08G18/24 C08G18/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 253 159 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC) 30 October 2002 (2002-10-30) cited in the application page 3, line 47 - page 4, line 41 table 1	16
A	WO 03/006521 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; KREBS, MICHAEL) 23 January 2003 (2003-01-23) page 5, paragraph 3 - page 8, paragraph 2 example F; table 1	1-17
A	DE 26 12 649 A1 (SIKA AG, VORM. KASPAR WINKLER & CO; SIKA AG VORMALS KASPAR WINKLER & CO) 28 October 1976 (1976-10-28) example 6	17
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

23 February 2005

Date of mailing of the international search report

03/03/2005

Name and mailing address of the ISA  
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International Application No  
PCT/EP2004/012335**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 469 121 B1 (SPEIER JON ET AL) 22 October 2002 (2002-10-22) example 1 -----	17

BEST AVAILABLE COPY

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/012335

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1253159	A	30-10-2002	US	2003024639 A1		06-02-2003
			CN	1380345 A		20-11-2002
			EP	1253159 A1		30-10-2002
			JP	2002327164 A		15-11-2002
WO 03006521	A	23-01-2003	CA	2453511 A1		23-01-2003
			DE	10229519 A1		30-01-2003
			WO	03006521 A1		23-01-2003
			EP	1404733 A1		07-04-2004
			JP	2004534132 T		11-11-2004
			US	2004162385 A1		19-08-2004
DE 2612649	A1	28-10-1976	AT	337991 B		25-07-1977
			AT	284675 A		15-11-1976
			BR	7602259 A		12-10-1976
			CH	625256 A5		15-09-1981
			FR	2307831 A1		12-11-1976
			JP	1266291 C		27-05-1985
			JP	51127199 A		05-11-1976
			JP	59040847 B		03-10-1984
			MX	3616 E		01-04-1981
			US	4026875 A		31-05-1977
US 6469121	B1	22-10-2002		NONE		

BEST AVAILABLE COPY

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012335

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 C08G18/10 C08G18/08 C08G18/24 C08G18/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
**IPK 7 C08G**

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**EPO-Internal, WPI Data, PAJ**

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 253 159 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC) 30. Oktober 2002 (2002-10-30) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 47 - Seite 4, Zeile 41 Tabelle 1	16
A	WO 03/006521 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; KREBS, MICHAEL) 23. Januar 2003 (2003-01-23) Seite 5, Absatz 3 - Seite 8, Absatz 2 Beispiel F; Tabelle 1	1-17
A	DE 26 12 649 A1 (SIKA AG, VORM. KASPAR WINKLER & CO; SIKA AG VORMALS KASPAR WINKLER & CO) 28. Oktober 1976 (1976-10-28) Beispiel 6	17
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patenfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patenfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

23. Februar 2005

03/03/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012335

**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 469 121 B1 (SPEIER JON ET AL) 22. Oktober 2002 (2002-10-22) Beispiel 1 -----	17

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012335

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1253159	A	30-10-2002	US	2003024639 A1		06-02-2003
			CN	1380345 A		20-11-2002
			EP	1253159 A1		30-10-2002
			JP	2002327164 A		15-11-2002
WO 03006521	A	23-01-2003	CA	2453511 A1		23-01-2003
			DE	10229519 A1		30-01-2003
			WO	03006521 A1		23-01-2003
			EP	1404733 A1		07-04-2004
			JP	2004534132 T		11-11-2004
			US	2004162385 A1		19-08-2004
DE 2612649	A1	28-10-1976	AT	337991 B		25-07-1977
			AT	284675 A		15-11-1976
			BR	7602259 A		12-10-1976
			CH	625256 A5		15-09-1981
			FR	2307831 A1		12-11-1976
			JP	1266291 C		27-05-1985
			JP	51127199 A		05-11-1976
			JP	59040847 B		03-10-1984
			MX	3616 E		01-04-1981
			US	4026875 A		31-05-1977
US 6469121	B1	22-10-2002	KEINE			

BEST AVAILABLE COPY